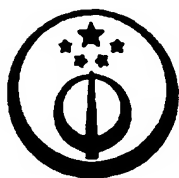


[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

H01M 4/58
H01M 4/48 H01M 4/52
C01G 51/00

[21] 申请号 96104801.8

[43]公开日 1997 年 2 月 12 日

[11] 公开号 CN 1142691A

[22]申请日 96.4.26

[30]优先权

[32]95.4.28 [33]JP[31]129663/95

[71]申请人 日本电池株式会社

地址 日本京都

[72]发明人 阿明卡里洛 安田秀雄
藤田雄耕

[74]专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公
司

代理人 王达佐

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图页数 10 页

[54]发明名称 无水电池用的正极活性材料的制备方法

[57]摘要

本发明涉及到一种制备镍酸锂盐的方法,该方法包括将含钴的氧-氢镍氧化物的 β -型、 γ -型,或者 β -型和 γ -型混合物与一种锂盐混合,再于 400~500℃ 下对此混合物进行热处理。

(BJ)第 1456 号

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

H01M 4/58
H01M 4/48 H01M 4/52
C01G 51/00

[21] 申请号 96104801.8

[43]公开日 1997 年 2 月 12 日

[11] 公开号 CN 1142691A

[22]申请日 96.4.26

[30]优先权

[32]95.4.28 [33]JP[31]129663/95

[71]申请人 日本电池株式会社

地址 日本京都

[72]发明人 阿明卡里洛 安田秀雄
藤田雄耕

[74]专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公
司

代理人 王达佐

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图页数 10 页

[54]发明名称 无水电池用的正极活性材料的制备方法

[57]摘要

本发明涉及到一种制备镍酸锂盐的方法,该方法包括将含钴的氧-氢镍氧化物的 β -型、 γ -型,或者 β -型和 γ -型混合物与一种锂盐混合,再于 400~500℃ 下对此混合物进行热处理。

(BJ)第 1456 号

权利要求书

1. 一种制备镍酸锂的方法,其特征在于包括以下步骤:
混合一种含钴的氧—镍氢氧化物和一种锂盐;以及
对此混合物进行热处理。
2. 根据权利要求1的制备方法,其中所述的锂盐包括硝酸锂,氢氧化锂和碳酸锂中的至少一种。
3. 根据权利要求1的制备方法,其中所述的氧—镍氢氧化物包括 β -型, γ -型以及 β -型和 γ -型混合物之中的至少一种。
4. 根据权利要求1的制备方法,其中所述的热处理温度是在 $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ 范围内。
5. 根据权利要求1的制备方法,其中所述的含钴氧—镍氢氧化物 $\text{Ni}_{1-x}\text{CO}_x\text{OOH}$ 满足 x 是在 $0.05\sim 0.5$ 范围的条件。
6. 根据权利要求5的制备方法,其中所述的含钴氧—镍氢氧化物 $\text{Ni}_{1-x}\text{CO}_x\text{OOH}$ 中 x 是 $0.05\sim 0.3$ 。
7. 根据权利要求1的制备方法,其中所述的热处理是在含有氧以及氩气和氮气中至少一种的混合气体的气氛中进行。
8. 根据权利要求9的制备方法,其特征在于所述的含钴氧—镍氢氧化物的颗粒尺寸 $\leq 100\mu\text{m}$ 。

说明书

无水电池用的正极活性材料的制备方法

本发明涉及到一种制备用于无水电池的含锂镍氧化物的方法。

近来,随着电子设备的发展,人们期待着新的高性能电池出现。目前,作为电子设备的电源,二氧化锰—锌电池用作一次电池,而铅酸蓄电池和镍电池,如镉镍电池、锌镍电池,或者镍氢电池用作二次电池。

如钾的水合物碱性溶液等,或者硫酸水溶液等被用作这些电池的电解质。使用这类水溶液作为电解质的电池工作电压不大于 2.3 伏,这一数值是水的分解电压。如果电池体系的工作电压高于 2.3 伏,则水会分解,结果难于达到稳定性地蓄电。

因而,在工作电压为 3V 或更高的电池中,必须使用一种无水电解质作为电解质。这类电池的典型例子就是用锂作为负电极的锂电池。对于一次电池,有二氧化锰—锂电池和碳氟化物—锂电池;对于二次电池,有二氧化锰锂电池和钒氧化物锂电池。

用金属锂作负电极的二次电池中,由于产生金属锂的树枝晶状沉积物而易于产生短路,因而有电池寿命短的缺陷。另外金属锂的反应速度很高以致于难于保证安全。因而,作

为高容量电池,设计了一种称之为锂离子电池,该电池用石墨或碳作为负极,用钴酸锂作为正极,将其用作高能量密度电池。

然而,钴酸锂价格昂贵,已提出用含锰的复合氧化物锂或镍酸锂作为替代物。对于含锰复合氧化物锂的情况,存在电池的理论容量密度低的问题,当进行重复充/放电循环时,容量降低幅度较大。

另一方面,镍酸锂(含锂的镍氧化物)与已在实际中应用的钴酸锂具有同样的晶体结构,它是由晶面为 NiO_6 的八面体构成,在其结构中,锂插入到氧的八面体中,然而,据《Solid State Ionics》,44,87,1990、《Chem. Express》,7,689,1992 或《the 3rd Battery Discussion Lecture Summary Collection》,pp21,1992 的文献报导,此结构类似于岩盐结构,镍离子和锂离子彼此易于相互取代,因而存在结构不对称导致容量降低的问题。

关于制备镍酸锂的方法,如据电化学会志(J. Electrochem. Soc.),140,1862,1993 文献报导, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 NiCO_3 作为镍的基础原料,而 $\text{Li}(\text{OH})_2$ 、 LiNO_3 和 Li_2CO_3 作为锂源,在 750°C 到 900°C 下进行热处理。据 Chem. Express,7,689,1992 文献记载,将 NiCO_3 和 LiNO_3 压制成颗粒状,再于氧气流中 750°C 下经热处理合成。据欧洲专利公开说明书 0345707 和美国专利 4,980,080(1989)记载,在 700°C 下对 NiO 和 LiOH 混合物进行热处理。此外,据《Solid State Ionics》,69,238,1994 记载,在 650°C 下对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 Li -

OH 进行热处理。

另一方面,为稳定这种镍酸锂,提出用其它元素代替部分锂的设想。如在 Solid State Ionics, 57, 311, 1992 文献报导。部分锂用锰取代。

在 Chen. Express, 6, 161, 191 文献中,部分镍用钴取代。有关的制造方法是:将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 LiOH 的溶液一起混合,然后在 90°C 下先将此混合物初步干燥,再于 800°C 的空气中热处理,由此制得含钴的镍酸锂 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$)。

在 Solid State Ionics, 53 — 56, 370, 1992 文献中,对 Li_2CO_3 、 NiO 和 Co_3O_4 的热处理是在 $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 下于氧气氛中进行。

另外,人们希望使用一种氧—镍氢氧化物,如在日本专利公开说明书昭 63—19760A 中记载,用含 20~75% 钴的氧—镍—氢氧化物作为锂电池的活性材料。

此外,日本专利公开说明书平—6—31045A 中提出将含有三价镍离子的氢氧化物或氧化物与锂盐混合,然后将混合物进行热处理以改进电池的放电特性。根据这一建议,将次氯酸钠溶液、含氯水溶液或含溴水溶液同含水氢氧化钠进行反应则得到含有氧—镍氢氧化物的氢氧化物或氧化物,而在氢氧化钠中分散有二价氢氧化镍 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。所制得的氢氧化物或氧化物与硝酸锂混合,之后将混合物压滤、模制、干燥、在 $600^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 空气中加热,然后再碾碎、再模制,接着加热、在 $700^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 空气中烧结,由此制得锂的镍酸盐。

依据对这种镍酸锂的 X 射线衍射分析,当(003)面衍射线与(004)面衍射线的衍射强度(用 $CuK\alpha$)的比值满足 $I(003)\text{面}/I(004)\text{面} \geq 1.34$ 时,则含锂量约 7.2wt%。结果是岩盐结构晶体的混合程度极低,而放电能力极佳。然而,存在这样严重的缺点,即不仅难于制得纯镍酸锂,而且在充/放电性能方面电压多阶段性地变化,例如在四个阶段中,高效放电性能变得很差。

由于上述原因,镍酸锂还没有用作钴酸锂的替代物。从电极反应观点来看,在镍酸锂中,由于充—放电反应,锂离子在其中的分散是困难的,且分散不均匀。因而还没有一种能够制得出具有均匀结构或大比表面积的镍酸锂的制备方法。

本发明的一个目的是提供一种制备纯的含钴镍酸锂的方法,其中的含钴的氧—镍氢氧化物用作镍源。

在本发明的制备镍酸锂的方法中,具有 β -型、 γ -型,或两者混合型的含钴氧化氢氧化镍与一种锂盐混合,再对混合物在 $400^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 下进行热处理。

依据本发明用含钴镍酸锂作正极板显示出优异的性能,随着充/放电过程的电容量降低很小,而放电电位的变化很小。通常,对于使用这种活性材料制作的正极板,由于充电/放电所致的活性材料的脱离或剥落情况可以减少,因而正极板的寿命延长。

在所附的附图中:

图 1 表示不同钴含量的氧—镍氢氧化物的 x—射线衍射样式。

图 2A 给出按常规方法制得的镍酸锂的 x—射线衍射样式像($\text{CuK}\alpha$),也就是说,在 750°C 下于空气中加热氢氧化镍 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和硝酸锂。

图 2B 给出了根据本发明方法制得的镍酸锂 x—射线衍射样式,也就是说,通过在氩气氛中加热混合 β —型和 γ —型的含钴 $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{OOH}$ 和硝酸锂而制得。

图 3A 到 3C 给出这种情况的 x—射线衍射样式($\text{CuK}\alpha$):当镍酸锂根据本发明的方法从 β —型 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{OOH}$ 和硝酸锂合成时,环境介质影响情况。在图 3 中,大气环境温度是 450°C ;在图 3B 中,由 80%氩和 20%氧的混合物的介质温度是 450°C ;在图 3C 中,80%氩和 20%氧混合物的介质温度是 500°C 。

图 4 给出了说明由常规方法制得的镍酸锂的充—放电特性曲线图。

图 5 给出了说明由常规方法制得的镍酸锂,随着放电循环,其放电容量的变化曲线。

图 6 给出了根据本发明方法制得的镍酸锂 $\text{LiNi}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ 的充—放电特性曲线。

图 7 给出了说明由本发明方法制得的镍酸锂 $\text{LiNi}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$,随着充放电循环,其放电容量的变化曲线。

图 8 给出了说明根据本发明的方法制得的含钴镍酸锂 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 的充—放电特性曲线。

图 9 给出了说明根据本发明的方法制得的含钴镍酸锂 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$,随着充—放电循环进行,其放电容量的变化

曲线。

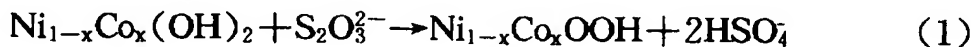
下面将结合附图对本发明进行详细说明。

与常规制备镍酸锂的方法不同,根据本发明的方法,用 β -型、 γ -型,或者 β -型和 γ -型的混合体的含钴氧—镍氢氧化物作为镍源来制得纯含钴镍酸盐。

在这种情况下,由于较佳情况是氧—镍氢氧化物具有大且均匀表面积,因而用氧化剂如过氧硫酸钾或类似物氧化粒径尺寸 ≤ 100 的球形氢氧化镍,这样可得到均匀状态的 β -型、 γ -型,或者 β -型和 γ -型的混合物,其平均化合价为3或大于3。另外,锂盐如硝酸锂、氢氧化锂或类似物可用作锂源,但使用硝酸锂使得电化学活性高。

本发明制备镍酸锂的方法并不使用常用的氢氧化镍、含三价镍离子的氢氧化物或氧化物,而是使用含钴的氧—镍氢氧化物。这种氧—镍氢氧化物的状态是 β -型或 γ -型,它可用日本专利公开说明书昭2-262245A公开的方法制备。

对于这种情况,含钴镍氢氧化物 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2$ 可按照化学方程式(1)使用过氧硫酸钾氧化而制得含钴氧—镍氢氧化物 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{OOH}$ 。



使用0.5wt%~30wt%掺钴的氢氧化镍,这样可使氧—镍氢氧化物 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{OOH}$ 制成均匀状态的 β -型、 γ -型或 β -型和 γ -型的混合物。氧—镍氢氧化物的 β -型、 γ -型或者 β -型和 γ -型混合体的状态可以通过钴含量、氧化剂的用量和作用时间、以及pH值来控制。顺便提一下,如果使用

不含钴的氢氧化镍,则剩下未经反应的氢氧化物,这样难于制备出氧—镍氢氧化物。

图 1 给出了不同钴含量氧—镍氢氧化物的 x—射线衍射样式,氧化得到氧—镍氢氧化物 $\text{Ni}_{0.93}\text{Co}_{0.07}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.11}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$ 。在图 1 中,(a)是指 $\text{LiNi}_{0.93}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$, (b)是指材料(a)被部分氧化, (c)表示 β —型和 γ —型的 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.11}\text{OOH}$, 及(d)表示 β —型的 $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{OOH}$ 。

原料(a)的晶格常数是 $a=3.12\text{ \AA}$ 和 $c=4.6\text{ \AA}$, 与原料(a)的样式比较,氧化后,原料(b)的峰移向高角一侧。原料(c)是 β —型($a=2.83\text{ \AA}$ 和 $c=4.780\text{ \AA}$)和 γ —型($a=3.061\text{ \AA}$ 和 $c=20.893\text{ \AA}$)的混合相。(d)是 β —型($a=2.84\text{ \AA}$ 和 $c=4.729\text{ \AA}$), 在此情况下,衍射峰是宽的,表明原料具有较大的表面。因而(d)有大的表面积。

接着,用镍酸锂作为锂源来合成镍酸锂。在氧—镍氢氧化物被混合和碾碎之后,将此混合物制成颗粒状,再对颗粒在氩气(50%~80%)和氧气(50%~20%)的混合物气氛中,或着在氮(50%至 80%)和氧(50%至 20%)的混合物气氛中进行热处理。在温度范围约 $400^\circ\text{C}\sim 750^\circ\text{C}$ 下热处理 8~16 小时,在 750°C 加热时,已在 450°C 下预热处理了 6 小时。

图 2A 给出了按常规方法制得的镍酸锂的 x—射线衍射样式($\text{CuK}\alpha$),即用常规方法,在空气中于 750°C 下加热氢氧化镍($\text{Ni}(\text{OH})_2$)和硝酸锂。图 2B 给出了根据本发明的方法制得的镍酸锂的 x—射线衍射图,也就是说通过在氩气氛中加热 β —型和 γ —型混合体的含钴 $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{OOH}$ 来制备。

如图 2A 所示,按常规方法存在 Li_2CO_3 杂质,(003)与(104)积分的衍射峰强度比是 $I(003)/I(104)=0.92$ 。(108)面与(110)面的峰之间的分界以及(006)面和(102)面之间的分界不清楚。晶格常数 $a=2.887\text{ \AA}$ 和 $c=14.202\text{ \AA}$,而单位体积为 $105\pm0.046\text{ \AA}^3$ 。

另一方面,如图 2B 所示,本发明的掺钴镍酸锂 $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ 是单相,具有 $R3m$ 空间基团的六方晶系结构,其中的晶格常数 $a=2.877\text{ \AA}$ 和 $c=14.1980\text{ \AA}$,单位晶胞体积为 $101.780\pm0.018\text{ \AA}^3$ 。 $I(003)/I(104)$ 的强度比例积分值是 1.22。(108)面和(110)面的峰之间的分界以及(006)面和(102)面峰之间是清楚的。通常,本发明的镍酸锂是稳定的有序晶体结构,颗粒小而表面积相对较大。

图 3A 至 3C 给出的 x—射线衍射样式($\text{CuK}\alpha$)是说明本发明的镍酸锂从 β -型 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{OOH}$ 和硝酸锂中制备环境影响情况。在图 3A 中,空气环境温度是 450°C 。在图 3B 中,由 80%氮和 20%氧组成的混合物环境温度是 450°C 。在图 3C 中,80%氮和 20%的氧的混合物环境温度是 500°C 。

如图 3A 所示,在空气环境中, Ni_2CO_3 检测为杂质。

如图 3B 所示,尽管同 80%氮和 20%氧的混合气体介质检测出 Ni_2CO_3 是痕量的,而制得的 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ (晶格常数: $a=2.883\text{ \AA}$ 和 $c=14.140\text{ \AA}$,单位体积晶胞 $101.799\pm0.014\text{ \AA}^3$)主要是具有 $R3m$ 空间基团的纯六方晶系结构。

如图 3C 所示,用 80%氮和 20%氧的混合气体介质没有检测到杂质,而制得的 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ (晶格常数: $a=2.871$

\AA 和 $c=14.190\text{\AA}$, 单位体积晶胞 $101.30\pm0.024\text{\AA}^3$) 是具有 $R3m$ 空间基团的纯六方晶系。I(003)/I(104) 的积分强度比值大到 1.49、(108) 面与 (110) 面的峰之间分界以及 (006) 面和 (012) 面峰之间的分界是清楚的。

进而, 当用氮气代替氩气在 400°C 下进行类似实验, 得到类似于图 3B 的结果。I(003)/I(104) 的强度比值是 1.205。重要的是在低至 400°C 至 500°C 时可以得到纯镍酸锂, 这是没有出现过的情况。在这种情况下, 如果用含钴的氧—镍氢氧化物 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{OOH}$ (其中镍的平均化合价 ≥ 3) 作为原料, 在低温和含有少量氧的介质环境中可以制得具有大表面积的带有 $R3m$ 空间基团的纯六方晶系的镍酸锂, 一种锂镍氧化物。

本发明的掺钴锂镍氧化物具有极有用的而前所未有过的电化学性能。将 87% 的掺钴锂镍氧化物作为活性材料, 5wt% 的乙炔黑作为导电材料, 及由 5wt% 的聚二氟乙烯和 3wt% 的 n -甲基-2-吡咯烷酮的混合物作为粘合剂一起混合, 所得的膏状材料干燥, 然后, 将该膏状材料涂敷到集流器的铝网栅上, 再于 250°C 下真空干燥而制得电极板, 由此制得正极板具有 $25\text{mm}\times25\text{mm}\times25\text{mm}$ 规格。

制备这样一种试验电池: 采用此正极板, 再用一块与正极板尺寸相同的锂金属板作为相对电极, 用 300ml 的由碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯和还含有 1M 的高氯酸锂的组成混合液作为电解质。金属锂参比电极用于测量正电极的电位。

在这样条件下进行充放电循环测试: 于 25°C 下用

0.5mA/cm² 的电流密度将电池充电到 4.3V, 然后以相同电流密度放电到 3.0V。此实验还可以在根据需要的充放电电流密度下进行。

图 4 给出的是根据常规方法制得的镍酸锂(锂镍氧化物)的充—放电特性曲线, 即此镍酸锂是于 750℃ 下的氧气氛中加热氢氧化镍和氢氧化锂的混合物来制备。图 5 显示出随着循环过程进行时放电容量的变化。充放电曲线显示几个平台, 表明当循环进行时, 充放电过程中发生几个反应, 引起容量的实质性减小。

另一方面, 图 6 给出了掺钴锂镍氧化物 $\text{LiNi}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ 的充—放电特性曲线, 它是按照本发明的方法在 750℃ 下于 80% 氩和 20% 氧混合气体环境中加热处理 β —和 γ —型的 $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{OOH}$ 和硝酸锂的混合物而制得。图 7 显示出随着循环过程进行, 放电容量的变化。在充—放电特性上有非常显著地变化。也就是说, 充—放电特性(图 6)表明电热和容量的单一变化显示, 在变化和放电其间发生单相反应而不是按常规方法制得原料中的多相反应。

进一步讲, 随着循环过程进行, 放电容量表现出几乎无降低(如图 7 所示), 也就是说, 显示出大容量值 190mAh/g。另外, 即使放电电流密度由 0.5mA/cm² 上升到 1.0mA/cm² 或 2.0mA/cm², 也不会出现容量大幅度降低。

图 8 给出了掺钴锂镍氧化物 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 的充—放电特性曲线, 它是按照本发明的方法在 400℃ 下于 80% 氩和 20% 氧的混合气体介质中加热处理 β —型 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{OOH}$ 和

硝酸锂而制得。图9显示了随着循环进行,放电容量的改变。充—放电特性表明电容量的单一变化显示在变化和放电期间发生单相反应。另外,在循环期间观察到容量的有限减少。

如上所述,本发明的掺钴镍酸锂(锂镍氧化物)的电化学特性显示出常规反应不同的现象,且充放电曲线变化从单一形式而不是多步骤方式。

此表明,在电极的充放电期间,发生均匀单相反应。

因而可以制备出这样一种电池:它的电载荷变化低于用常规镍酸锂的电池,还具有大容量和优异的放电性能。在这种优异的掺钴镍酸锂(锂镍氧化物)中的钴含量对在 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 中 x 的范围是 $0.05 \leq x \leq 0.5$,从经济角度考虑,优选范围是 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 。

实施例 1

将用作镍源的平均粒径 $20\mu\text{m}$ 的含钴氧—镍氢氧化物 $\text{Ni}_{0.93}\text{Co}_{0.07}\text{OOH}$ 等当量地与硝酸锂 LiNO_3 混合,再将此混合物碾碎后制成颗粒,接着于 400°C 下在 80% 氢和 20% 氧的混合气体气氛中加热 16 小时,这样制得本发明的掺钴镍酸锂 $\text{LiNi}_{0.93}\text{Co}_{0.07}\text{O}_2$ 。

实施例 2

将用作镍源的平均粒径 $20\mu\text{m}$ 的 β 和 γ -混合型的含钴 $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{OOH}$ 等当量地与硝酸锂 LiNO_3 混合,再将此混合

物碾碎后制成颗粒,接着于 500℃下在 80%氮气和 20%氧气的混合气氛中加热 16 小时,这样制得本发明的掺钴镍酸锂 $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ 。

实施例 3

将用作镍源的平均粒径 10 μm 的 β 和 γ -混合型的含钴 $\text{Ni}_{0.93}\text{Co}_{0.07}\text{OOH}$ 与硝酸锂 LiNO_3 等当量地混合,再将此混合物碾碎后制成颗粒,接着在 400℃下于 80%氮和 20%氧的混合气体环境中加热 16 小时,由此制得本发明的掺钴镍酸锂 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 。

如上所述,使用本发明的含钴镍酸锂的正极板表现出优异性能,随着充—放电循环进行,容量降低极小,而且放电电压以单一方式变化。这是由于极板是由含少量杂质的均匀相组合形成,结果反应进行的很均匀,由于充—放电所致的活性物质的膨胀/收缩程度变小。通常,在正极板中采用这种活性材料,则由于充—放电所致的活性材料的脱落和剥离减少,因而正极的寿命延长。

说明书附图

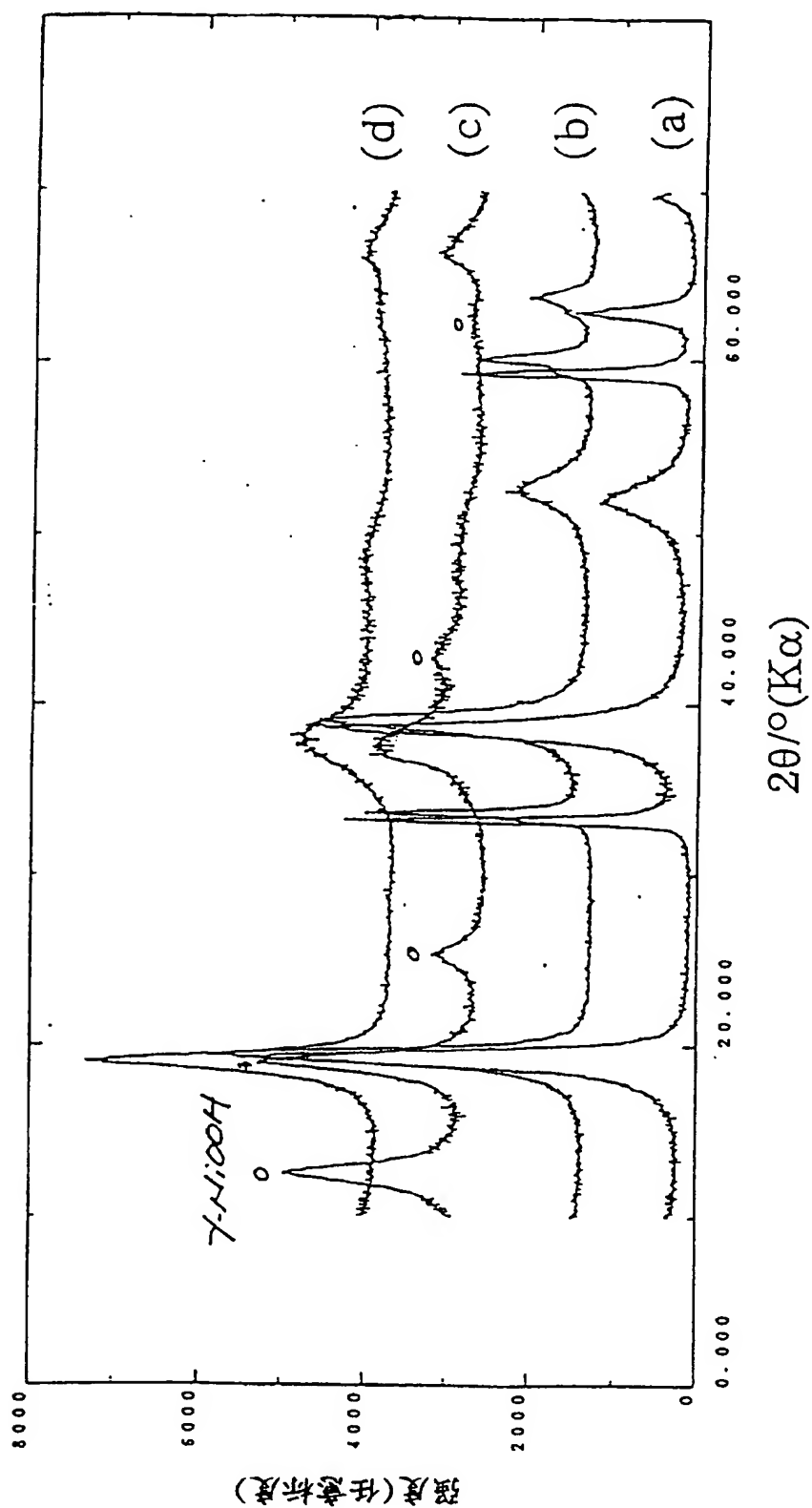


图 1

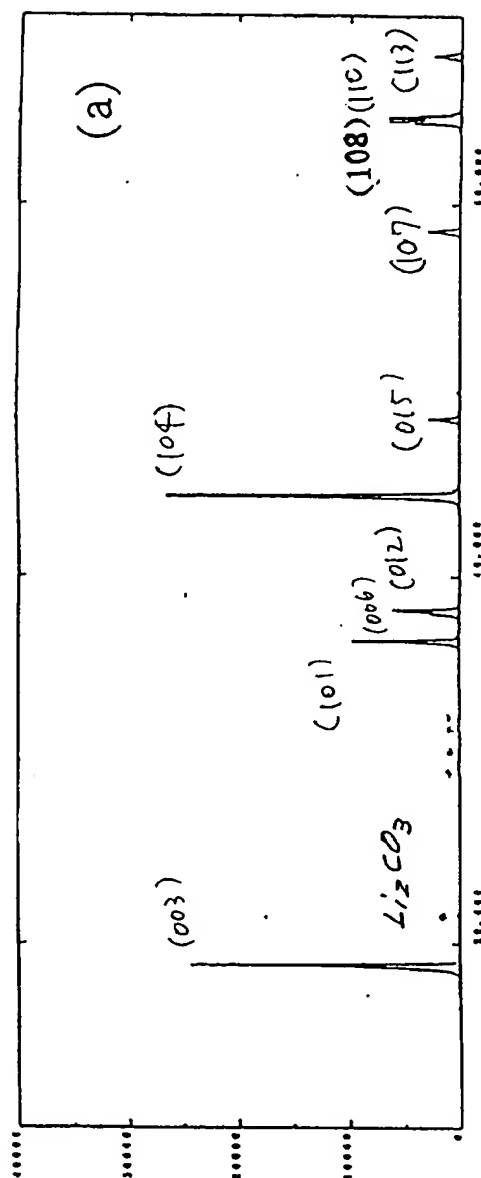


图 2A

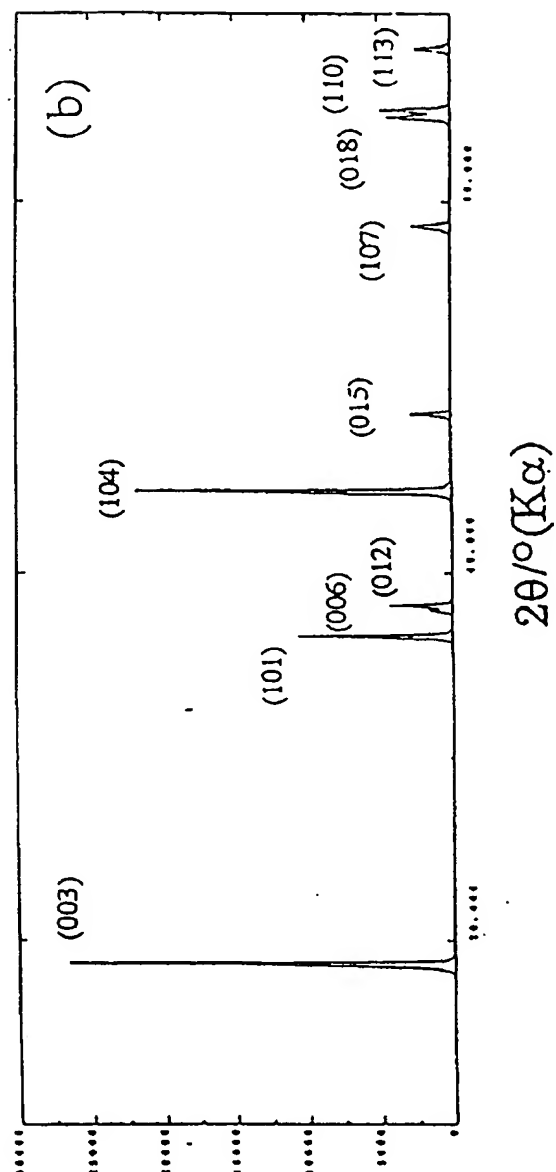


图 2B

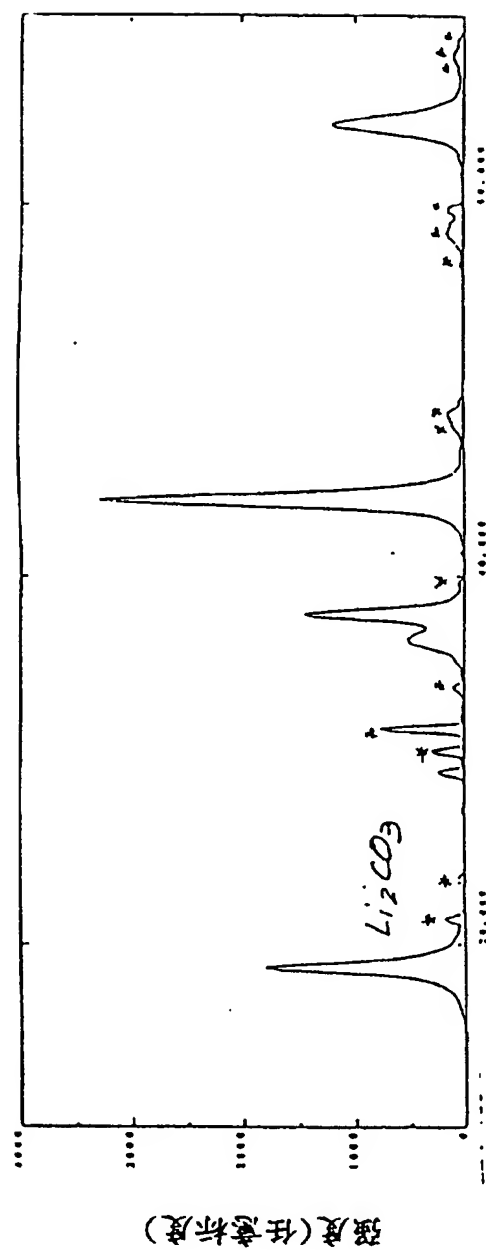


图 3A

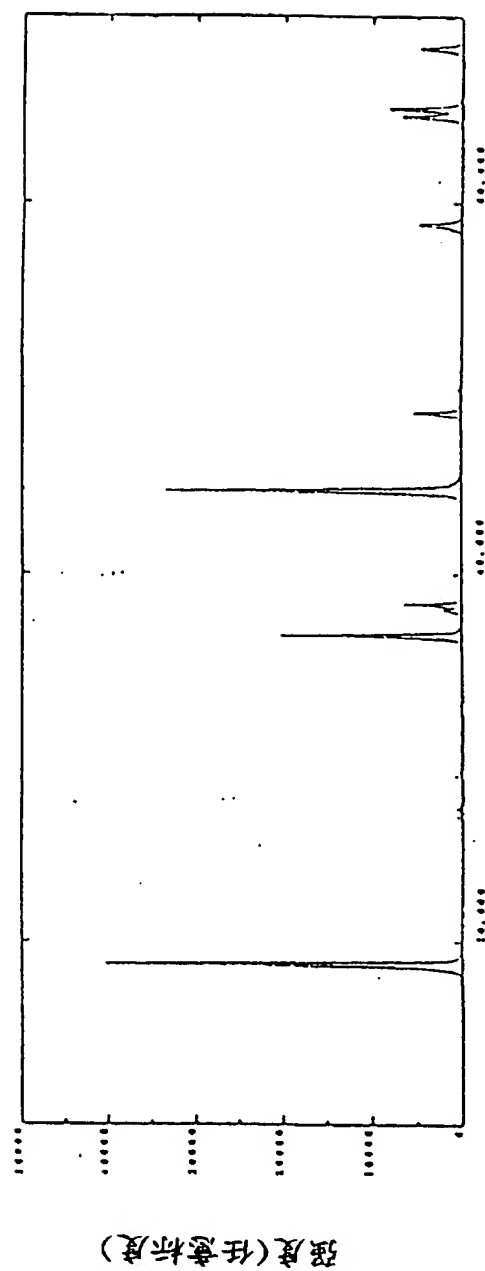


图 3B

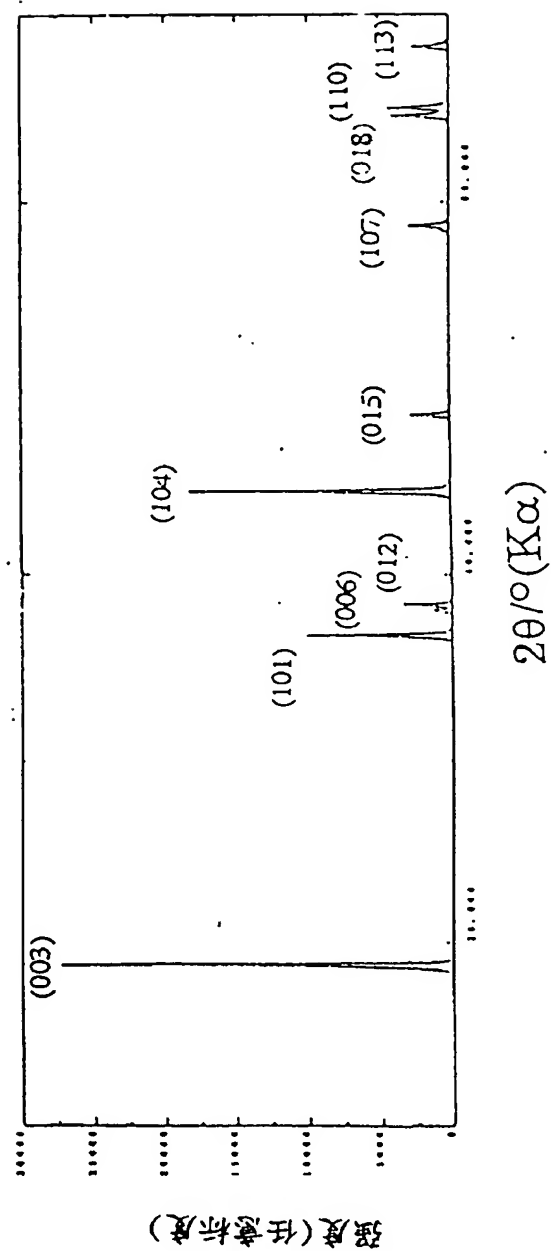


图 3C

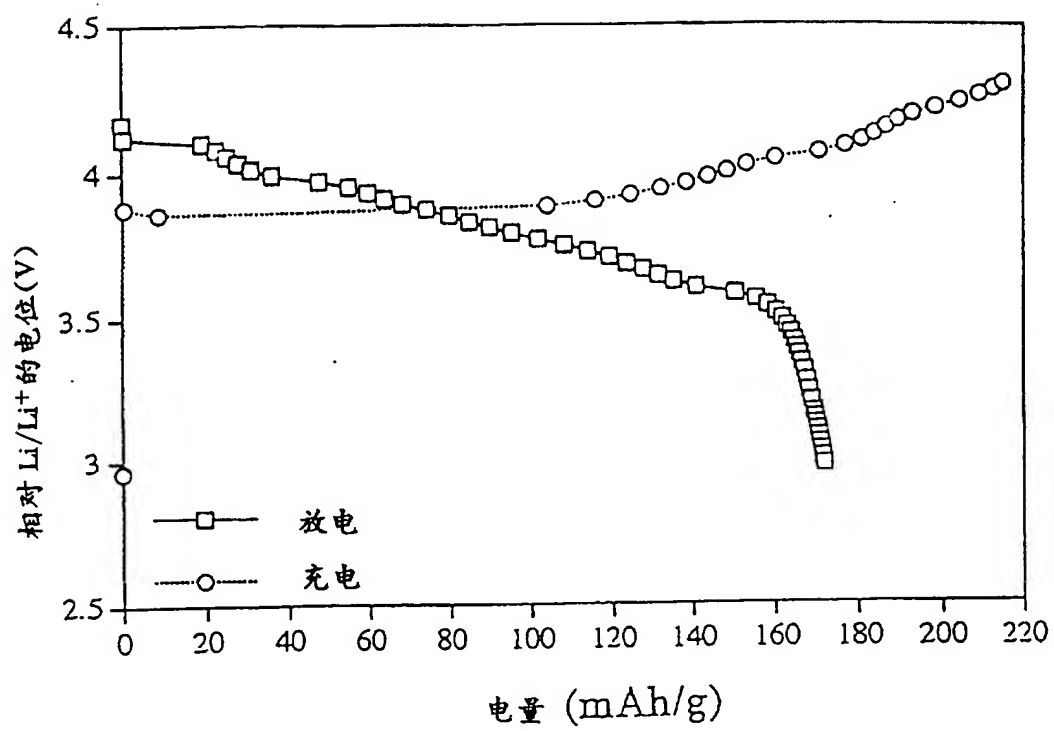


图 4

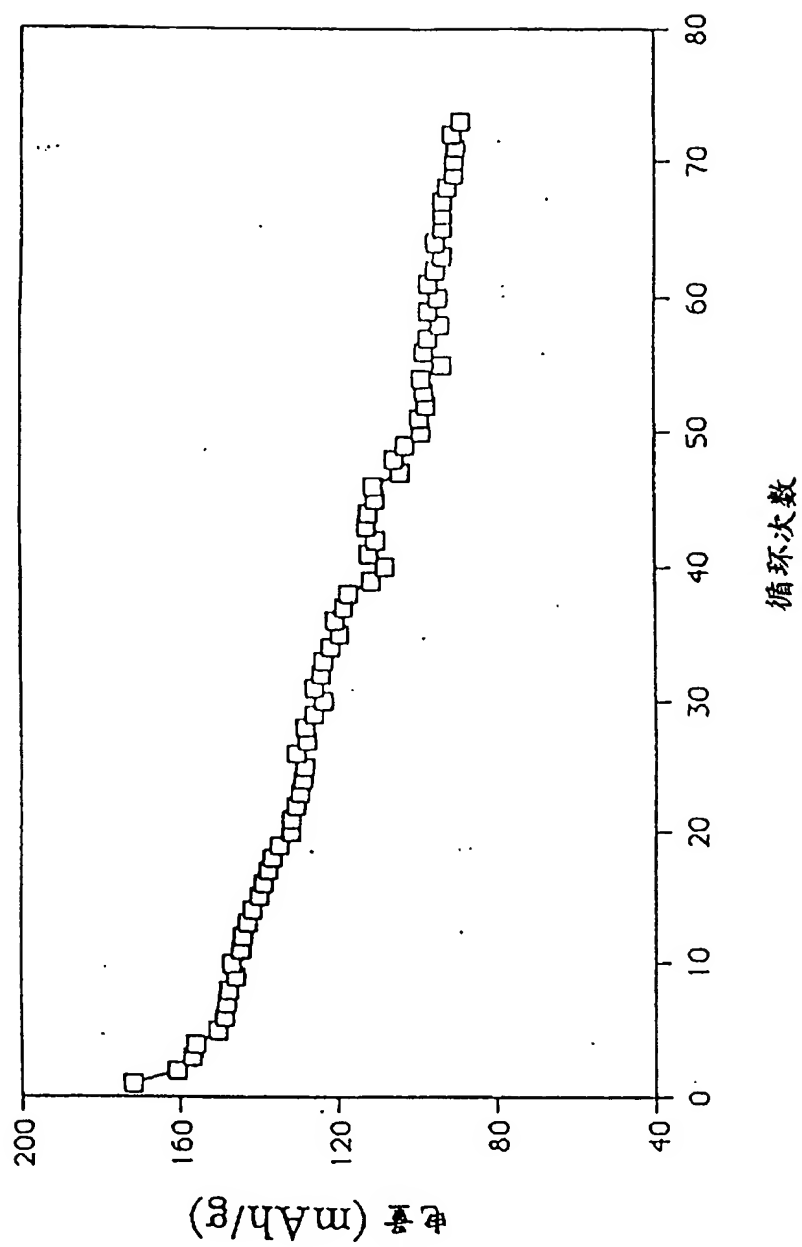


图 5

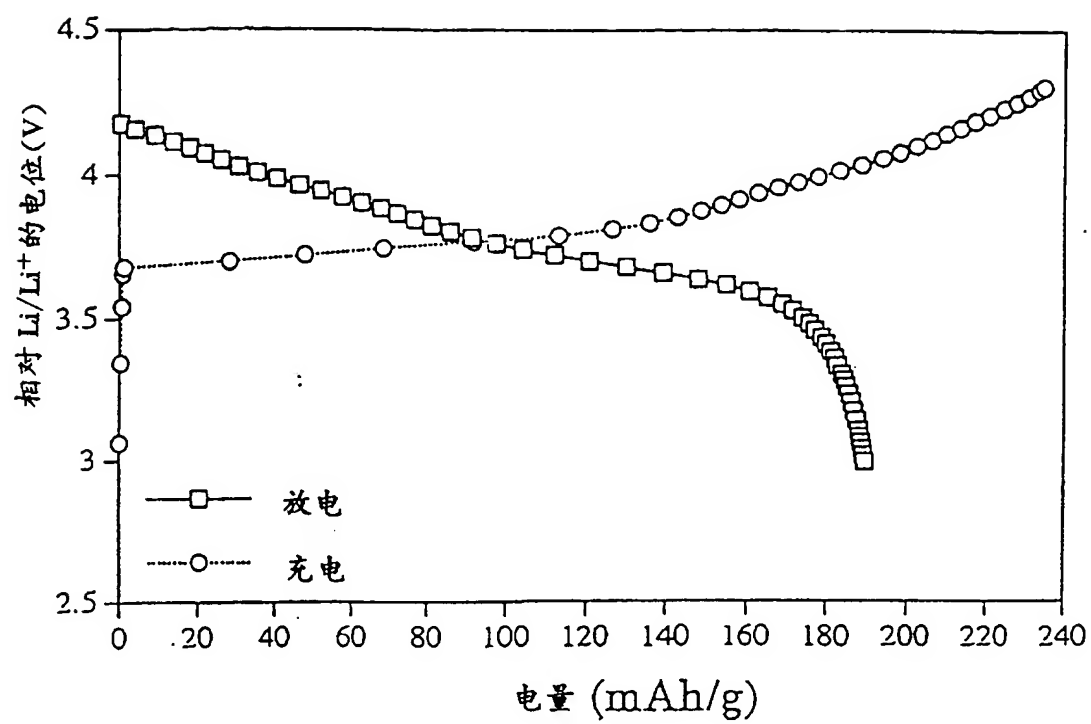


图 6

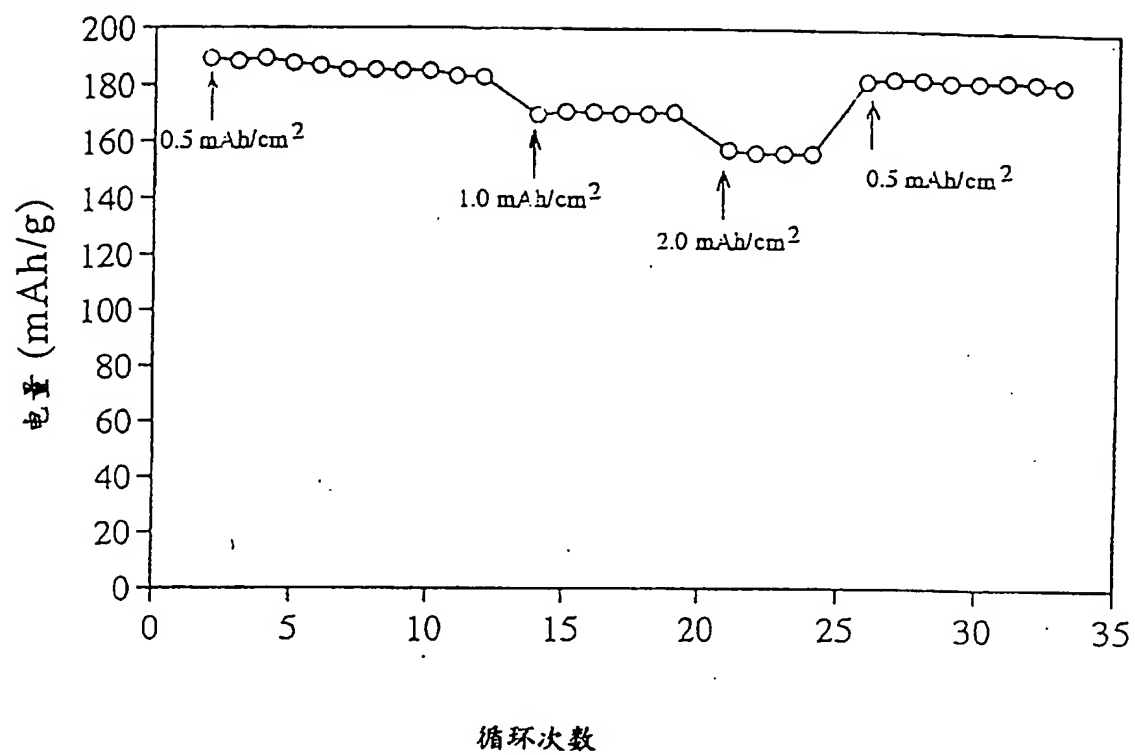


图 7

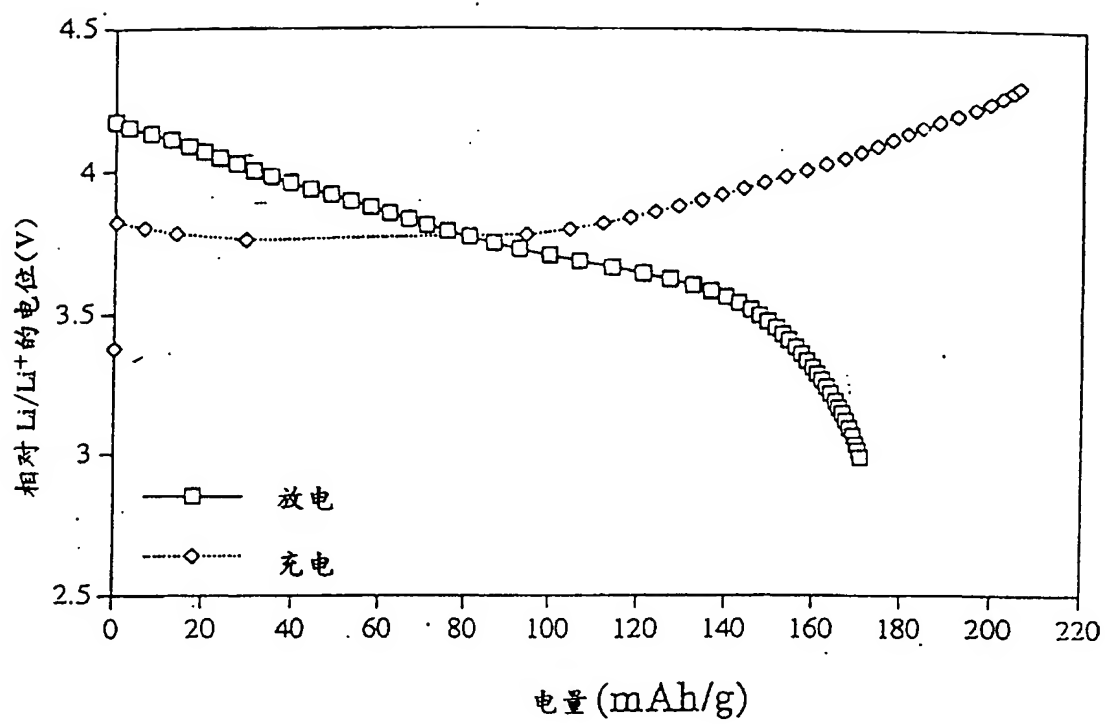


图 8

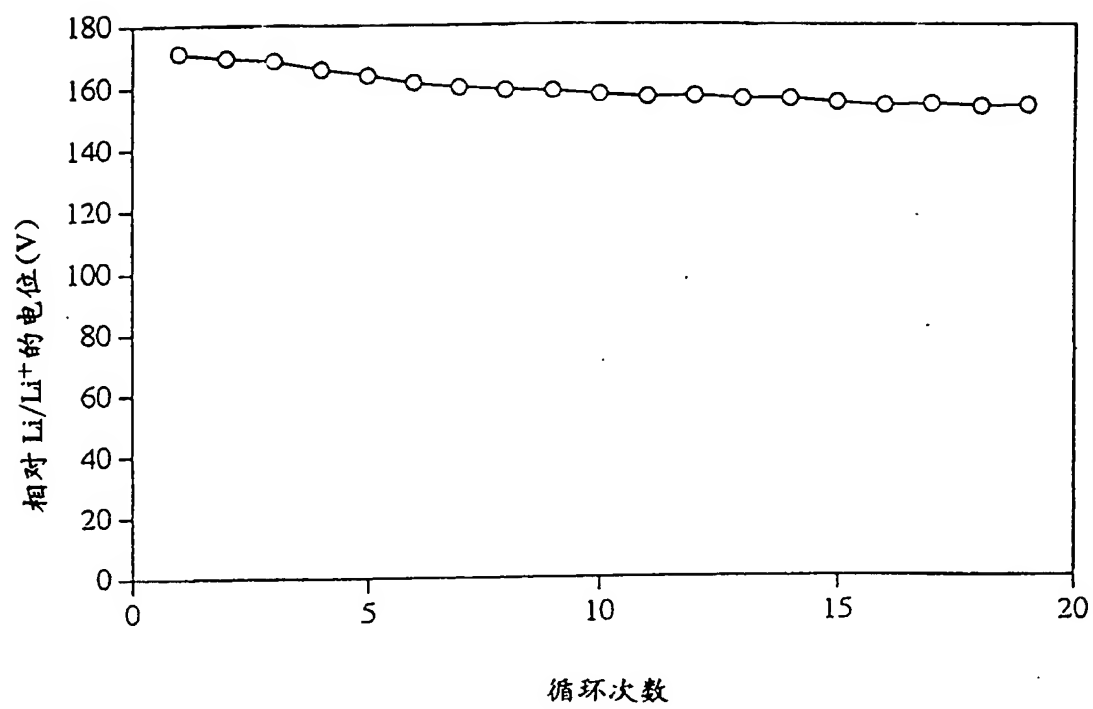


图 9